

jp06135869/pn

L2 ANSWER 1 OF 1 JAPIO (C) 2003 JPO on STN  
ACCESSION NUMBER: 1994-135869 JAPIO  
TITLE: PRODUCTION OF COMPOUND HAVING PERFLUOROALKYL GROUP  
INVENTOR: HIYAMA TAMEJIROU; KUROBOSHI MANABU  
PATENT ASSIGNEE(S): SAGAMI CHEM RES CENTER  
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC
-----				
***JP 06135869***	A	19940517	Heisei	C07C022-08

APPLICATION INFORMATION

STN FORMAT: JP 1992-311040 19921028  
ORIGINAL: JP04311040 Heisei  
PRIORITY APPLN. INFO.: JP 1992-311040 19921028  
SOURCE: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined  
Applications, Vol. 1994

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: C07C022-08  
SECONDARY: C07B039-00; C07C017-22; C07C209-74; C07C211-21;  
C07C211-45; C07C211-52; C07C211-56; C07C211-58;  
C07C213-02; C07C217-84; C07C253-30; C07C255-58

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the subject compound useful as a synthetic raw material for pharmaceuticals and agrichemicals, a liquid crystal material and a photoresist in high yield and selectivity by reacting a fluoride ion source with a specific compound in the presence of a halonium ion generation agent.

CONSTITUTION: The objective compound of the formula  $X-CF_2R_f$  is produced by reacting a compound of formula  $[X \text{ is aryl or secondary amino group } R_1R_2N \text{ (} R_1 \text{ and } R_2 \text{ are aryl, alkyl, alkenyl, alkynyl or together with N form a ring); } R_f \text{ is perfluoroalkyl; Y and Z are alkyl thio or Y and Z together with C form a ring or a thiocarbonyl group}]$  with a fluoride ion source (e.g. tetrabutyl ammonium dihydrogen trifluoride) in a solvent (e.g. hexanediethyl ether) at 0-80°C. A perfluoroalkyl group can be site-selectively introduced into an aromatic compound. The process is also effective in perfluoroalkylating a substrate having a functional group susceptible to acid and unable to be treated by conventional process.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-135869

(43)公開日 平成6年(1994)5月17日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 22/08		9280-4H		
C 0 7 B 39/00	B	7419-4H		
C 0 7 C 17/22				
209/74		9280-4H		
211/21		9280-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 1(全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-311040

(22)出願日 平成4年(1992)10月28日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成4年9月21日  
 社団法人日本化学会発行の「第17回フッ素化学討論会講演要旨集」に発表

(71)出願人 000173762

財団法人相模中央化学研究所  
 東京都千代田区丸の内1丁目11番1号

(72)発明者 檜山 爲次郎

神奈川県相模原市上鶴間4-29-3

(72)発明者 黒星 学

神奈川県相模原市東林間6-17-39

(54)【発明の名称】 ペルフルオロアルキル基を持つ化合物の製造法

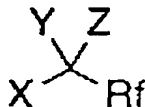
(57)【要約】

ルフルオロアルキル基を有する化合物の製造法。

【目的】 安全に、かつガラス容器を使用して穏やかな条件で、収率よく、高選択的にペルフルオロアルキル基を有する化合物を製造する方法の提供。

【構成】 フッ化物イオン源を、ハロニウムイオン発生剤存在下、一般式(I)

【化1】



(I)

(式中、Xは置換もしくは未置換アリール基あるいは第2級アミノ基R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>N、Rfはペルフルオロアルキル基を表す。Y、Zは同一または異なるアルキルチオ基であり、YとZは結合する炭素原子と一体となって環を形成することができる。さらにC(Y)(Z)基はC=S基であつてもよい。)で表される化合物と反応させることを特徴とする、一般式(II)

【化2】



(式中、X、Rfは前記の意味を表す。)で表されるべ

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】フッ化物イオン源を、ハロニウムイオン発生剤存在下、一般式(Ⅰ)

【化1】



(式中、Xは置換もしくは未置換アリール基あるいは第2級アミノ基 $\text{R}^1\text{R}^2\text{N}$ (ただし、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は置換もしくは未置換アリール基または置換もしくは未置換の直鎖あるいは分枝状アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。また、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は窒素と一体となって環を形成してもよい。)、 $\text{Rf}$ はペルフルオロアルキル基を表す。Y、Zは同一または異なるアルキルチオ基であり、YとZは結合する炭素原子と一体となって環を形成することができる。さらに、YとZは結合する炭素と一体となってチオカルボニル基を形成してもよい。)で表される化合物と反応させることを特徴とする、一般式(Ⅰ)

【化2】



(式中、X、 $\text{Rf}$ は前記の意味を表す。)で表されるペルフルオロアルキル基を有する化合物の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は一般式(Ⅰ)

【0002】

【化3】



【0003】(式中、Xは置換もしくは未置換アリール基あるいは第2級アミノ基 $\text{R}^1\text{R}^2\text{N}$ (ただし、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は置換もしくは未置換アリール基または置換もしくは未置換の直鎖あるいは分枝状アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。また、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は窒素と一体となって環を形成してもよい。)、 $\text{Rf}$ はペルフルオロアルキル基を表す。Y、Zは同一または異なるアルキルチオ基であり、YとZは結合する炭素原子と一体となって環を形成することができる。さらにC(Y)(Z)基は $\text{C}=\text{S}$ 基であってもよい。)で表されるペルフルオロアルキル基を有する化合物の製造法に関する。

【0004】一般式(Ⅰ)で表されるペルフルオロアルキル基を有する化合物は、医薬品の合成原料として利用できる[たとえば化学の領域、35(6)、45(1981)]ほか、液晶材料[たとえば機能材料、11(2)、5(1991)]やフォトレジスト(たとえばGer. Offen., 2352349)としての用途がある。

【0005】

【従来の技術】前記一般式(Ⅰ)で示されるトリフルオロメチル置換芳香族化合物を合成する方法としては、

(1)ヨウ化ペルフルオロアルキルと芳香族化合物を反応させる方法[たとえばChem. Pharm. Bull., 26, 1247(1978)]、(2)アリールペルフルオロアルキルヨードニウム塩と芳香族化合物とを反応させる方法[たとえば, Synthesis, 1978, 835.あるいは有機合成化学協会誌, 41, 251(1983)]、(3)ペルフルオロアルキル銅反応剤とヨウ化アリールとの反応[たとえばJ. Fluorine Chem., 2, 167(1972/1973)]がある。しかしながら、いずれの方法も反応条件が過酷であり、また、収率が低く、ペルフルオロアルキル基の導入される位置選択性に乏しい欠点がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らはペルフルオロアルキル基を有する化合物を合成するにあたり、

(1)安価で、(2)安全であり、(3)ガラス容器を用いることのでき、(4)酸性条件下で不安定な基質にも適用でき、(5)穏やかな条件でフッ素化できる反応条件を鋭意検討した結果、一般式(Ⅰ)

【0007】

【化4】



【0008】(式中、Xは置換もしくは未置換アリール基あるいは第2級アミノ基 $\text{R}^1\text{R}^2\text{N}$ (ただし、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は置換もしくは未置換アリール基または置換もしくは未置換の直鎖あるいは分枝状アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。また、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は窒素と一体となって環を形成してもよい。)、 $\text{Rf}$ はペルフルオロアルキル基を表す。Y、Zは同一または異なるアルキルチオ基であり、YとZは結合する炭素原子と一体となって環を形成することができる。さらに、YとZは結合する炭素と一体となってチオカルボニル基を形成してもよい。)で表される化合物をフッ化物イオン源とハロニウムイオン発生剤とを反応させると、目的とするペルフルオロアルキル基を有する化合物を効率よくかつ高選択的に製造できることを見つけた。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明はフッ化物イオン源を、ハロニウムイオン発生剤の存在下、一般式(Ⅰ)

【0010】

【化5】



【0011】(式中、Xは置換もしくは未置換アリール

基あるいは第2級アミノ基 $R^1R^2N$ （ただし、 $R^1$ 、 $R^2$ は置換もしくは未置換アリール基または置換もしくは未置換の直鎖あるいは分枝状アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。また、 $R^1$ 、 $R^2$ は窒素と一体となって環を形成してもよい。）、 $R^f$ はペルフルオロアルキル基を表す。 $Y$ 、 $Z$ は同一または異なるアルキルチオ基であり、 $Y$ と $Z$ は結合する炭素原子と一体となって環を形成することができる。さらに、 $Y$ と $Z$ は結合する炭素と一体となってチオカルボニル基を形成してもよい。）で表される化合物と反応させて一般式（I I）

【0012】

【化6】



【0013】（式中、 $X$ 、 $R^f$ は上記と同様の意味を表す。）で表されるペルフルオロアルキル基を有する化合物を製造する方法に関する。

【0014】前記一般式（I）で表される化合物は、ペルフルオロアルカンアミドをLawesson反応剤で処理するか、あるいはペルフルオロアルキルケトン、三フッ化ホウ素-ジエチルエーテル錯体存在下、チオールと反応させることによって容易に合成することができる。

【0015】式（I）中、 $X$ の置換もしくは未置換のアリール基としては置換または未置換のフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アンスリル基、2-アンスリル基、9-アンスリル基、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、2-チオフェニル基、3-チオフェニル基、2-ピリミジル基などをあげることができる。芳香環上の置換基としては、炭素数1から20までの直鎖あるいは分枝状アルキル基、フェニル基、ビフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アンスリル基、2-アンスリル基、9-アンスリル基、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、2-チオフェニル基、3-チオフェニル基、2-ピリミジル基などのようなアリール基、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基のようなアルケニル基、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基のようなアルコキシ基、アセトキシ基、ブトキシ基のようなアシルオキシ基、メトキシメチルオキシ基、メトキシエトキシメチルオキシ基のようなアルコキシメチルオキシ基、フェニルオキシ基、ナフトキシ基のようなアリールオキシ基、2-オキサー-3-ヒドロキシメチル-4, 5, 6-トリヒドロキシクロヘキシルオキシ基のような糖骨格を有する基、ハロゲンなどをあげることができる。また、これらの、芳香環に置換する置換基上にはさらにアルキル基、アリール基、アルケニル基、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン、スルホニル基、エポキシドのような環状エーテル構造や糖骨格を有する基などが置換していてもよい。

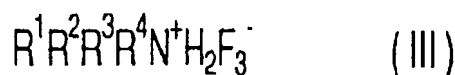
よい。

【0016】前記一般式（I）において、 $X$ の第2級アミノ基上の $R^1$ 、 $R^2$ としては、上記置換または未置換アリール基のほか、炭素数1から20までの直鎖あるいは分枝状アルキル基、アルケニル基、もしくはアルキニル基を用いることができる。これらのアルキル基、アルケニル基、もしくはアルキニル基上には、フェニル基、ビフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アンスリル基、2-アンスリル基、9-アンスリル基、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、2-チオフェニル基、3-チオフェニル基、2-ピリミジル基などのようなアリール基、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基のようなアルケニル基、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基のようなアルコキシ基、アセトキシ基、ブトキシ基のようなアシルオキシ基、メトキシメチルオキシ基、メトキシエトキシメチルオキシ基のようなアルコキシメチルオキシ基、フェニルオキシ基、ナフトキシ基のようなアリールオキシ基、2-オキサー-3-ヒドロキシメチル-4, 5, 6-トリヒドロキシクロヘキシルオキシ基のような糖骨格を有する基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン、スルホニル基、エポキシドのような環状エーテル構造を有する基などが置換することができる。また、これらの、アルキル基に置換する置換基上にはさらに、アルキル基、アリール基、アルケニル基、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン、スルホニル基、エポキシドのような環状エーテル構造や糖骨格を有する基が置換してもよいなどの置換もしくは未置換のアルキル基をあげることができる。また、 $R^1$ 、 $R^2$ は窒素と一体となって環を形成してもよく、その場合の $R^1R^2N$ の例として1-アジリジノ基、1-ピロリル基、1-ピロリジニル基、1-イミダゾリル基、1-ピペリジノ基、4-モルホリノ基、1-インドリル基、1-インドリル基、1-ベンゾイミダゾリル基、1-ベンゾトリアゾリル基、10-フェノキサジル基などをあげることができる。

【0017】本発明において用いるフッ化物イオン源としては、フッ化水素、フッ化水素とピリジン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンなどのようなアミンとの錯体、一般式（I I I）

【0018】

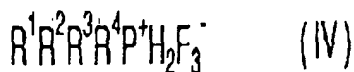
【化7】



【0019】で表される二水素三フッ化四級アンモニウム、一般式（I V）

【0020】

【化8】



【0021】で表される二水素三フッ化四級ホスホニウムなどがあげられる。一般式(III)で表される二水素三フッ化四級アンモニウムとしてはたとえば、二水素三フッ化テトラメチルアンモニウム、二水素三フッ化テトラエチルアンモニウム、二水素三フッ化テトラブチルアンモニウム(TBAH<sub>2</sub>F<sub>3</sub>)、二水素三フッ化ベンジルトリメチルアンモニウム、二水素三フッ化ベンジルトリエチルアンモニウム、二水素三フッ化セチルトリメチルアンモニウムをあげることができる。これらは50%フッ酸、フッ化カリウム及びフッ化四級アンモニウムから容易に合成できる[Bull. Soc. Chim. Fr., 910 (1986)]。一般式(V)で表される二水素三フッ化四級ホスホニウムとしてはたとえば、二水素三フッ化テトラメチルホスホニウム、二水素三フッ化テトラエチルホスホニウム、二水素三フッ化テトラブチルホスホニウム、二水素三フッ化ベンジルトリメチルホスホニウム、二水素三フッ化ベンジルトリエチルホスホニウム、二水素三フッ化セチルトリメチルホスホニウムをあげることができる。使用量はフッ化物イオン換算で3当量ないし大過剰量の範囲であるが、経済性を考慮して3~5当量が好ましい。

【0022】本発明に用いるハロニウムイオン発生剤として、1, 3-ジブromo-5, 5-ジメチルヒダントイン(DBH)、N-ブromocoハク酸イミド(NBS)、N-ブromoアセトアミド(NBA)、2, 4, 4, 6-テトラブromo-2, 5-シクロヘキサジエノン、N-ヨードコハク酸イミド(NIS)を例示できる。使用量は、基質に対して3当量ないし大過剰量の範囲であるが、経済性を考慮して3~5当量が好ましい。

【0023】反応に際し、溶媒を使用してもよい。溶媒

としては反応に関与しないものならば何でも使用でき、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、アセトニトリル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタン、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、四塩化炭素などを例示することができる。また、適宜これらの混合物として使用してもよい。

【0024】反応は基質にもよるが、-100℃から100℃の温度範囲で実施できる。しかし、反応時間を短縮し、かつ選択性を高めるためには0℃から80℃の間で行うのが好ましい。

【0025】ペルフルオロアルキルケトン、芳香族化合物とペルフルオロアルカンカルボン酸無水物とのフリーデルクラフツ反応によっても、あるいは芳香族有機金属化合物とペルフルオロアルカンカルボン酸との反応によっても容易に合成できる。特に後者の方法では、芳香族有機金属化合物が対応する芳香族化合物あるいは芳香族ハロゲン化物から位置選択的に生成できる[たとえばChem. Rev., 90, 879 (1990)]。ので、本発明の方法により、ペルフルオロアルキル基を位置選択的に芳香族化合物に導入できる。また、本発明の方法によれば、従来法が適用できない基質、たとえば酸に弱い官能基を持つ基質のペルフルオロアルキル化も問題なく進行し、収率よく、高い選択性で目的物が得られる利点がある。

【0026】以下、実施例によって本発明を詳細に説明する。

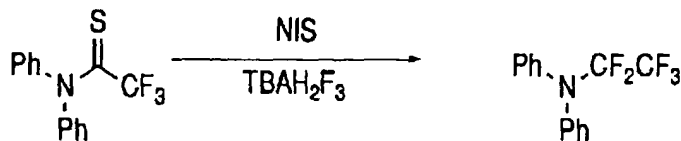
#### 【0027】

##### 【実施例】

実施例1 ジフェニルペンタフルオロエチルアミンの合成

#### 【0028】

##### 【化9】



【0029】チオントリフルオロ酢酸ジフェニルアミド(140 mg, 0.5 mmol)とTBAH<sub>2</sub>F<sub>3</sub>とのジクロロメタン(1.5 mL)溶液にNIS(250 mg, 1.1 mmol)を室温で加え、0.5時間かき混ぜた。反応液にヘキサン/ジエチルエーテル(4:1)混合液を加えて激しく振盪し、静置した。上澄み液をデカンテーションし、セライト濾過したのち、減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、表題化合物(92 mg, 0.32 mmol, 64%)を得た。

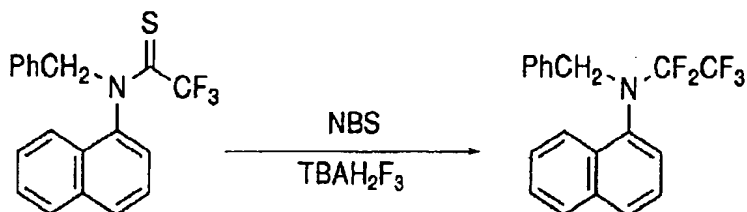
【0030】<sup>1</sup>H-NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO-Me<sub>4</sub>Si): δ 7.5-7.2 (m).

【0031】<sup>19</sup>F-NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO-CFC<sub>13</sub>): δ -79.48 (s, 3 F), -84.59 (s, 2 F).

【0032】実施例2 ベンジル(1-ナフチル)ペンタフルオロエチルアミンの合成

#### 【0033】

##### 【化10】



【0034】チオントリフルオロ酢酸ベンジル1-ナフチルアミド (170 mg, 0.5 mmol) と TBAH<sub>2</sub>F<sub>3</sub> とのジクロロメタン (1.5 mL) 溶液に NBS (200 mg, 1.1 mmol) を室温で加え、0.5 時間かき混ぜた。実施例 1 と同様の後処理ののち、シリカゲルカラムクロマトグラフィー精製によって、表題化合物 (100 mg, 0.28 mmol, 57%) を得た。

【0035】<sup>1</sup>H-NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO-Me<sub>4</sub>Si): δ 8.2-8.1 (m, 1 H), 8.0-7.8 (m, 2 H), 7.6-7.4 (m, 4 H), 7.1 (br s, 5 H),

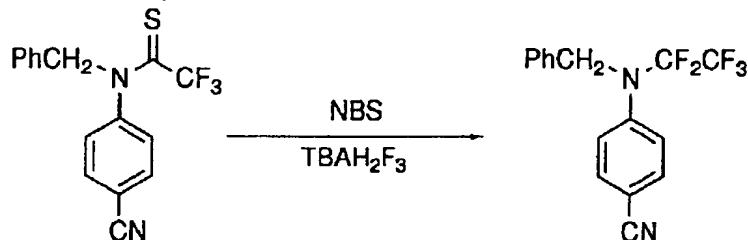
4.77 (dt, J = 14, 2 Hz, 1 H), 4.67 (dt, J = 14, 2 Hz, 1 H).

【0036】<sup>19</sup>F-NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO-CFC1<sub>3</sub>): δ -79.41 (s, 3 F), -84.13 (d, J = 205 Hz, 1 F), -88.67 (d, J = 205 Hz, 1 F).

【0037】実施例 3 ベンジル (4-シアノフェニル) ペンタフルオロエチルアミンの合成

【0038】

【化11】



【0039】実施例 2 と同様にして、チオントリフルオロ酢酸ベンジル 4-シアノフェニルアミド (160 mg, 5 mmol) から表題化合物 (98 mg, 0.30 mmol, 60%) を得た。

【0040】<sup>1</sup>H-NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO-Me<sub>4</sub>Si): δ 7.75 (d, J = 9 Hz, 2 H), 7.50 (d, J = 9 Hz, 2 H), 7.27 (br s, 5 H), 4.7

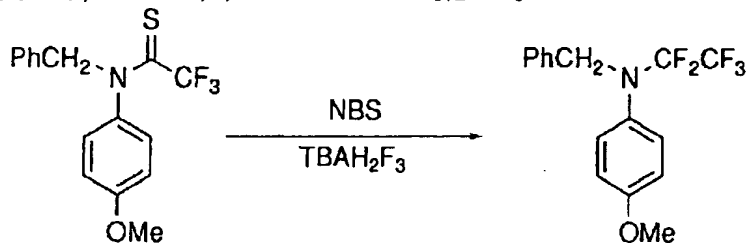
8 (br s, 2 H).

【0041】<sup>19</sup>F-NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO-CFC1<sub>3</sub>): δ -80.16 (s, 3 F), -89.76 (s, 2 F).

【0042】実施例 4 ベンジル (4-メトキシフェニル) ペンタフルオロエチルアミンの合成

【0043】

【化12】



【0044】実施例 2 と同様にして、チオントリフルオロ酢酸ベンジル 4-メトキシフェニルアミド (160 mg, 0.5 mmol) から表題化合物 (13 mg, 0.039 mmol, 8%) を得た。

【0045】<sup>1</sup>H-NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO-Me<sub>4</sub>Si): δ 7.3-7.2 (m, 5 H), 7.07 (d, J = 9 Hz, 2 H), 6.75 (d, J = 9 Hz, 2 H), 4.47

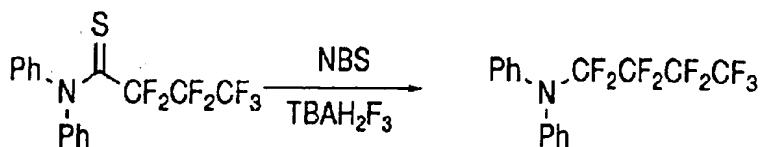
(s, 2 H), 3.76 (s, 3 H).

【0046】<sup>19</sup>F-NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO-CFC1<sub>3</sub>): δ -80.31 (s, 3 F), -89.85 (s, 2 F).

【0047】実施例 5 (ジフェニル) ノナフルオロブチルアミンの合成

【0048】

【化13】



【0049】実施例2と同様にして、チオンヘプタフルオロブタン酸ジフェニルアミド (190 mg, 0.5 mmol) から表題化合物 (122 mg, 0.31 mmol, 63%) を得た。

【0050】 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3-\text{Me}_4\text{Si}$ ) :  $\delta$  7.4-7.2 (m, 5H).

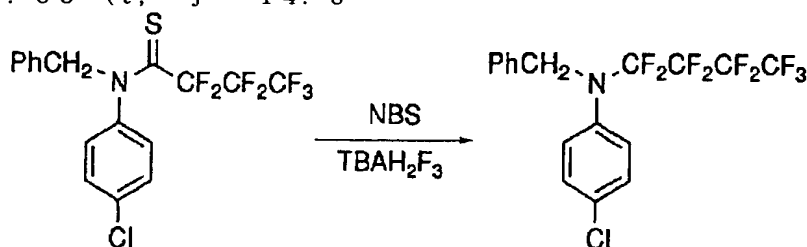
【0051】 $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3-\text{CFC}$  13) :  $\delta$  -81.05 (t,  $J = 14.6$

Hz, 2 F), -81.41 (t,  $J = 9.8$  Hz, 3 F), -119.1 (m, 2 F), -126.5 (m, 2 F).

【0052】実施例6 ベンジル (4-クロロフェニル) ノナフルオロブチルアミンの合成

【0053】

【化14】



【0054】実施例2と同様にして、チオンヘプタフルオロブタン酸ベンジル 4-クロロフェニルアミド (220 mg, 0.5 mmol) から表題化合物 (174 mg, 0.40 mmol, 80%) を得た。

【0055】 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3-\text{Me}_4\text{Si}$ ) :  $\delta$  7.3-7.0 (m, 9H), 4.54 (s, 2 H).

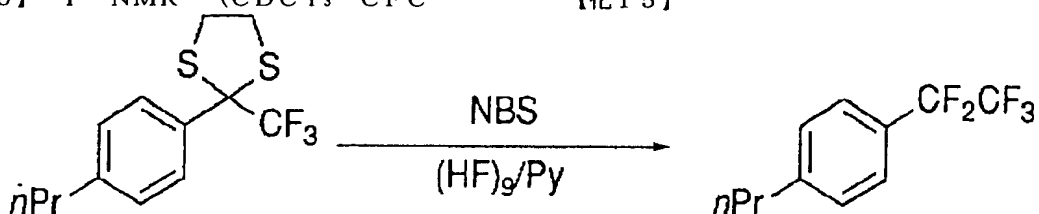
【0056】 $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3-\text{CFC}$

13) :  $\delta$  -81.41 (t,  $J = 9.8$  Hz, 3 F), -86.07 (t,  $J = 14.6$  Hz, 2 F), -120.2 (m, 2 F), -126.5 (m, 2 F).

【0057】実施例7 1-(1,1,2,2,2-ペンタフルオロエチル)-4-プロピルベンゼンの合成

【0058】

【化15】



【0059】2-(4-プロピルフェニル)-2-トリフルオロメチル-1,3-ジチオラン (150 mg, 0.5 mmol) のジクロロメタン (1.5 mL) 溶液に -78℃ で  $(\text{HF})_9/\text{Py}$  (1 mL, 4.4 mmol,  $\text{F}^-$  として 40 mmol)、ついで NBS (220 mg, 1.2 mmol) を加え、室温にまで昇温して 10 時間かき混ぜた。反応混合物を飽和  $\text{NaHCO}_3-\text{NaHSO}_3$  水溶液にあげ、ジエチルエーテルで抽出した。無水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で乾燥したのち、有機層を濾過、減圧濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することによって、表題化合物 (63 mg, 0.27 mmol, 53%) を得た。

【0060】 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3-\text{Me}_4\text{Si}$ )

:  $\delta$  7.50 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H), 7.29 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H), 2.65 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2 H), 1.67 (hexet,  $J = 7.3$  Hz, 2 H), 0.96 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3 H).

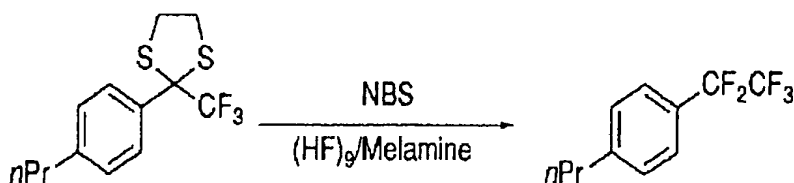
【0061】 $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3-\text{CFC}$  13) :  $\delta$  -85.41 (s, 3 F), -115.04 (s, 2 F).

【0062】実施例8 1-(1,1,2,2,2-ペンタフルオロエチル)-4-プロピルベンゼンの合成

【0063】

【化16】





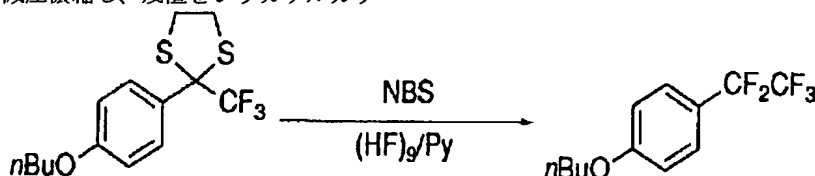
【0064】2-(4-プロピルフェニル)-2-トリフルオロメチル-1,3-ジチオラン (150 mg, 0.5 mmol) のジクロロメタン (1.5 mL) 溶液に  $-78^\circ\text{C}$  で  $\text{HF}/\text{メラミン}$  (1 mL)、ついで NBS (220 mg, 1.2 mmol) を加え、室温にまで昇温して 10 時間かき混ぜた。反応混合物を飽和  $\text{NaHCO}_3-\text{NaHSO}_3$  水溶液にあげ、ジエチルエーテルで抽出した。無水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で乾燥したのち、有機層を濾過、減圧濃縮し、残渣をシリカゲルカラ

ムクロマトグラフィーで精製することによって、表題化合物 (62 mg, 0.26 mmol, 52%) を得た。

【0065】実施例 9 4-ブトキシ-1-(1,1,2,2-ペンタフルオロエチル)ベンゼンの合成

【0066】

【化17】



【0067】実施例 7 と同様にして、2-(4-ブトキシフェニル)-2-トリフルオロメチル-1,3-ジチオラン (161 mg, 0.5 mmol)、 $(\text{HF})_9/\text{Py}$  (1 mL, 4.4 mmol, F $^-$ として 40 mmol)、および NIS (336 mg, 1.5 mmol) から表題化合物 (99 mg, 0.37 mmol, 74%) を得た。

6.5 Hz, 2 H), 1.9-1.8 (m, 2 H), 1.6-1.4 (m, 2 H), 0.99 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3 H).

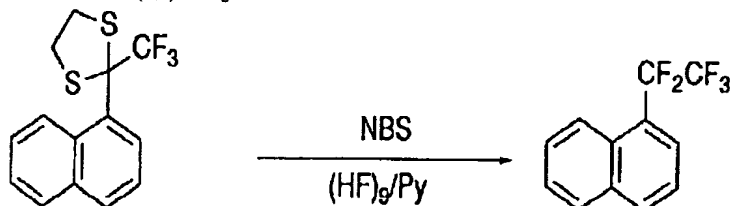
【0069】 $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3-\text{CFC}_3$ ) :  $\delta$  -85.55 (s, 3 F), -114.36 (s, 2 F).

【0070】実施例 10 1-(1,1,2,2,2-ペンタフルオロエチル)-ナフタレンの合成

【0071】

【化18】

【0068】 $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3-\text{Me}_4\text{Si}$ ) :  $\delta$  7.51 (dm,  $J = 8.8$  Hz, 2 H), 6.97 (dm,  $J = 8.8$  Hz, 2 H), 4.01 (t,  $J =$



【0072】実施例 7 と同様にして、2-(1-ナフチル)-2-トリフルオロメチル-1,3-ジチオラン (150 mg, 0.5 mmol)、 $(\text{HF})_9/\text{Py}$  (1 mL, 4.4 mmol, F $^-$ として 40 mmol)、および NIS (336 mg, 1.5 mmol) から表題化合物 (96 mg, 0.39 mmol, 78%) を得た。

H), 7.7-7.5 (m, 3 H).

【0074】 $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3-\text{CFC}_3$ ) :  $\delta$  -83.93 (s, 3 F), -108.83 (s, 2 F).

【発明の効果】本発明の方法によれば、ペルフルオロアルキル基を位置選択的に芳香族化合物に導入することができる。また、従来方法を、適用できない基質、たとえば酸に弱い官能基を持つ基質のペルフルオロアルキル化も可能であり、収率よく、高い選択性で目的物を得ることができる。

【0073】 $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3-\text{Me}_4\text{Si}$ ) :  $\delta$  8.26 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1 H), 8.06 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1 H), 8.0-7.8 (m, 2

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C	211/45	9280-4H		
	211/52	9280-4H		
	211/56	9280-4H		
	211/58	9280-4H		
	213/02	7457-4H		
	217/84	7457-4H		
	253/30			
	255/58	9357-4H		